

10  
\$6-

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of  
the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORS PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**(54) THERMAL RECORDING MATERIAL**

(11) 5-147354 (A) (43) 15.6.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-342250 (22) 29.11.1991  
 (71) RICOH CO LTD (72) KAZUHIRO TAKEI(2)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> B41M5/26

**PURPOSE:** To provide a thermal recording material not causing the abrasion of a thermal head and excellent in head matching properties.

**CONSTITUTION:** In a thermal recording material formed by providing a thermal color forming layer on a support, a protective layer mainly constituted of a resin and a filler with Mohs hardness of 2.0 or less (e.g. amorphous silica pref. having a particle size of 1.0 μm or less) is provided on the thermal color forming layer.

**(54) THERMAL RECORDING MATERIAL**

(11) 5-147355 (A) (43) 15.6.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-347895 (22) 2.12.1991  
 (71) MITSUBISHI PAPER MILLS LTD (72) TAKA AKI KOMATSU(1)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> B41M5/26, B41M5/30

**PURPOSE:** To obtain a thermal recording material not generating the lowering of image density or background fog even when a thermal recording layer and an electron beam curable overcoat layer are made adjacent to each other and excellent in image preservability, chemical resistance and recording characteristics.

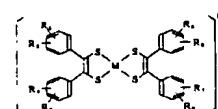
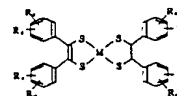
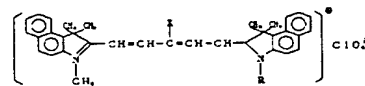
**CONSTITUTION:** A thermal recording material is obtained by providing a thermal recording layer based on an aromatic isocyanate compound and an imino compound having at least one >CH=NH group reacting with said isocyanate compound at the time of heating to form a color and an overcoat layer composed of an electron beam curable resin composition to at least the single surface of a support. This thermal recording material is excellent in image preservability, chemical resistance and recording characteristics even when the thermal recording layer and the overcoat layer are adjacent to each other.

**(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM**

(11) 5-147356 (A) (43) 15.6.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-314536 (22) 28.11.1991  
 (71) RICOH CO LTD (72) TORU YASHIRO(1)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> B41M5/26, G11B7/24

**PURPOSE:** To obtain a hybrid type writing once CD excellent in durability by forming a light absorbing layer based on a specific compound on a substrate having data pits or guide grooves preliminarily provided to the surface thereof.

**CONSTITUTION:** A compound represented by formula I and/or formula II and/or formula III (wherein R is CmH<sub>2m+1</sub> (wherein m is an integer of 1-4), X is H or CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>-R<sub>8</sub> are H, halogen or C<sub>x</sub>H<sub>2x+1</sub> (wherein x is an integer of 1-4), M is a metal element such as Ni, Co or Fe and A is N (CnH<sub>2n+1</sub>)<sub>4</sub> (wherein n is 1 or 2)) is dissolved in a solvent mixture of A-CH<sub>2</sub>OH (wherein A is CF<sub>3</sub>) and R<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-R<sub>2</sub> (wherein R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are HO-). This solution is applied to a substrate by spin coating to form a light absorbing layer so as to make the thickness of the light absorbing layer formed to the bottom part of each of the data pits or guide grooves on the substrate almost same to that of the light absorbing layer of each of the land parts thereof to obtain an optical recording medium.





1

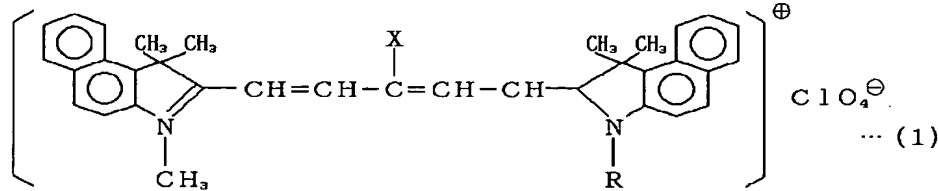
2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に情報ピットおよび／又は案内溝があらかじめ形成されている基板上に、直接または他の層を介して光吸収層を設けてなる光記録媒体において、前\*

\* 記光吸収層が下記一般式(1)及び(2)又は(1)及び(3)で表わされる化合物を主成分とする材料からなることを特徴とする光記録媒体。

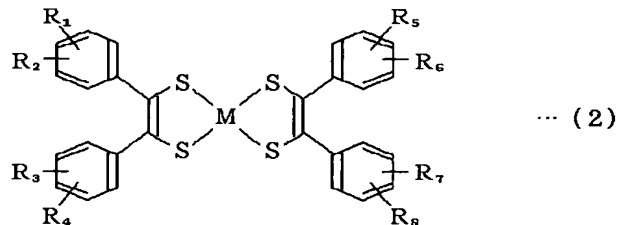
## 【化1】



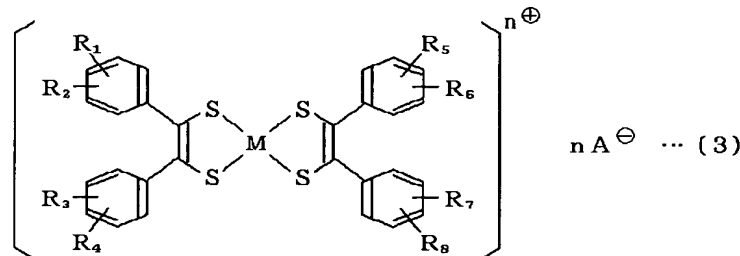
(Rは $C_nH_{2n+1}$ 、mは1～4の整数を表わす。XはH, または $CH_3$ を表わす。)

## ※【化2】

※



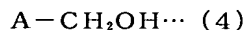
... (2)



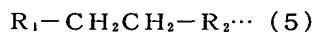
nA⊖ ... (3)

( $R_1 \sim R_8$ は同じか又は異っていてもよく、H, ハロゲン,  $C_nH_{2n+1}$ -,  $C_7H_{27+1}$ -O-,  $C_nH_{2n+1}$ -O-,  $C_7H_{27+1}$ -O-,  $C_nH_{2n+1}$ -COO- { $x=1 \sim 4$ ,  $y=1 \sim 4$ }を表わす。MはNi, Co, Fe, Mo, Pd, Ptから選ばれる1つの金属元素を表わす。AはN( $C_nH_{2n+1}$ )<sub>4</sub>又はP( $C_nH_{2n+1}$ )<sub>4</sub>を表わす。n=1または2)

【請求項2】 光吸収層材料を下記一般式(4)で表わされる溶媒と一般式(5)で表わされる溶媒の混合液を主成分とする溶液に溶解し、その溶液をスピコートすることにより、前記情報ピットおよび／又は案内溝の底部の光吸収層膜厚とランド部の光吸収層膜厚とが略同一となるように光吸収層を形成したことを特徴とする請求項1記載の光記録媒体。

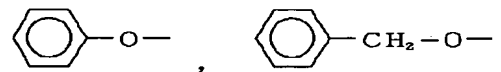


(Aは $CF_3$ または $H(CF_2-CF_2)_n$ 、 $n=1, 2, 3$ を表わす。)



( $R_1, R_2$ は同じかまたは異っていてもよく、HO-,  $C_nH_{2n+1}$ -O-,

## 【化3】



30

★  $C_nH_{2n+1}-O-C_nH_{2n+1}-O-$ ,  $C_nH_{2n+1}-COO-$ ,  $n=1 \sim 4$ ,  $m=1 \sim 4$ を表わす。)

【請求項3】 一般式(1)と(2)又は(1)と(3)の化合物の含有比率は、 $0.05 \leq (2)/(1), (3)/(1) \leq 0.3$ 、溶媒(5)の溶媒(4)に対する割合は2～30重量%である請求項1又は2記載の光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、特に追記型コンパクトディスクに適した色素塗布型の光記録媒体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、追記型コンパクトディスク(CD)の開発が、活発化してきている。これは、従来のCDと異なりユーザが情報を記録することが可能で、かつ記録後の信号は従来のCDの規格を満足するため、市販のCDプレーヤで再生可能であるという特徴をもつ。このようなメディアを実現する方法の1つとして特開平2-42652において基板上に色素をスピコートイン

★

グして光吸収層を設け、その背後に金属反射層を設けることが提案されている。更に後に特開平2-132656に述べられているように光吸収層の複素屈折率、膜厚を適当に選ぶことにより記録後の信号がCD規格を満足するようになり追記型CDが実現できる。

【0003】しかし、特開平2-42652、特開平2-132656で示されている色素光吸収層を用いた追記型CDは、耐久性の点ではいまだ十分なものではなかった。

【0004】すなわち、CDには80℃以上もの高温環境となる乗用車内での保管や100万回のくり返し再生に耐える耐久性が必要であるが、従来の追記型CDは、これらの条件下では光吸収層が変化し、CD規格を満足する信号が得られなかった。

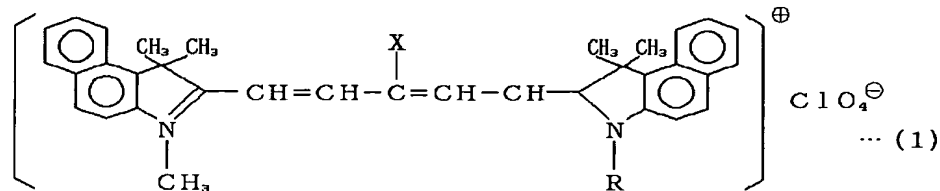
【0005】一方、ディスクの同一面上にROM部と追記部を有する追記型CDが、CD-ROMと追記型CDの双方の利点を生かせるメディアとして提案され、ハイブリッドタイプの追記型CDとして規格化されている。

【0006】又、シアニン系色素光吸収層の耐光性を改善するために、Ni錯体を光安定化剤として光吸収層に含有せしめること（特開平2-264785号参照）、色素塗布型の光ディスクの製造法において塗布溶媒として弗素化アルコールを使用すること（特開昭63-159090号参照）などが提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の技術でこのハイブリッドタイプの追記型CDを製造する場合、ROM部ピットから十分な信号強度が得られないという問題があった。

\*



【0013】（Rは $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ 、mは1~4の整数を表わす。XはH、または $\text{CH}_3$ を表わす。）

※【0014】

※【化5】

\*【0008】これは以下のような理由による。即ち、通常ピット又は溝の形成されている基板上にスピニングにより光吸収層1を塗布すると、図1のように均一な厚さに塗布されるべきところを図2に示すようにピットや溝が光吸収層1により埋まってしまうという現象が生じ、光吸収層を塗布してから光反射層を設けると実質的なピット深さが浅くなってしまうためである。

【0009】ピットが埋まることを考慮して、あらかじめ深いピットを基板2上に設けておくことも考えられるが、この場合のピット深さは2000Å以上が必要であり、従来のCDのピット深さ1300Åに比べかなり深い。このために、基板成形工程でピットが変形する等の転写不良が発生しやすく、歩留りが悪くなるという副作用があった。

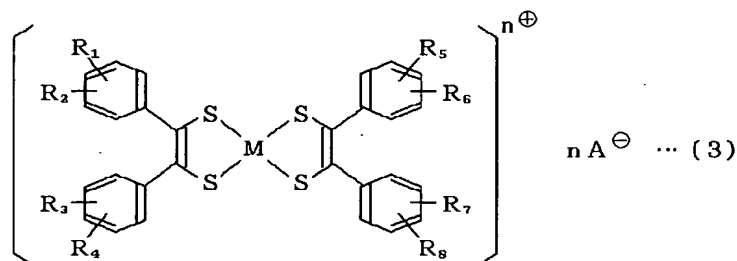
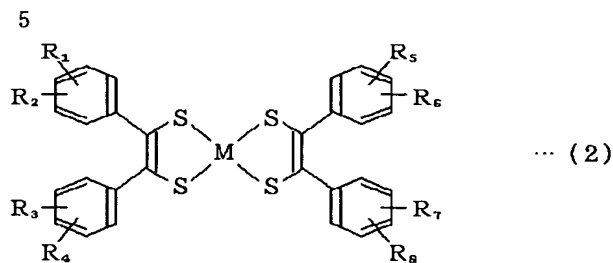
【0010】また、光反射層のない構成の従来の色素塗布型光ディスクにおいても、アドレス情報を記録したプレピット等の形成された基板に、色素記録層をスピニングにより設けた場合、前述のごとくピットが色素により埋ってしまうことによりプレピットから十分な信号強度が得られないという問題点があった。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記に鑑み、光吸収層材料について種々検討した結果、下記一般式(1)及び(2)又は(1)及び(3)で表わされる化合物を主成分とする材料を光吸収層材料として用いることにより、従来に比べ耐久性に優れた光ディスクを実現できることを見出した。

【0012】

【化4】



【0015】(R<sub>1</sub>~R<sub>8</sub>は同じか又は異っていてもよく、H、ハロゲン、C<sub>x</sub>H<sub>2x+1</sub>-, C<sub>x</sub>H<sub>2y+1</sub>-O-, C<sub>x</sub>H<sub>2x+1</sub>-O-C<sub>y</sub>H<sub>2y+1</sub>-O-, C<sub>x</sub>H<sub>2x+1</sub>-COO- {x=1~4, y=1~4}を表わす。

【0016】MはNi, Co, Fe, Mo, Pd, Pt 20 から選ばれる1つの金属元素を表わす。

【0017】AはN(C<sub>x</sub>H<sub>2x+1</sub>)<sub>4</sub>又はP(C<sub>x</sub>H<sub>2x+1</sub>)<sub>4</sub>を表わす。

【0018】n=1または2)

さらには、前記光吸収層材料を下記一般式(4)と(5)を主成分とする溶液に溶解し、その溶液をスピコートすることにより、図1に示すように基板2上に設けた情報ピットおよび／又は案内溝の底部の光吸収層膜厚とランド部の光吸収層膜厚とを略同一となるように光吸収層1を形成することにより、(すなわちピットが埋まらないように光吸収層を形成する)耐久性に優れたプレピットを有する色素塗布型の光ディスク、特にハイブリッドタイプの追記型CDを実現できることを見出し本発明に至った。

【0019】A-CH<sub>2</sub>OH... (4)

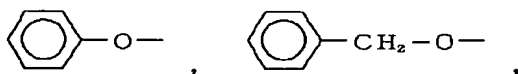
(AはCF<sub>3</sub>またはH(CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, n=1, 2, 3を表わす。)

R<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>... (5)

(R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>は同じかまたは異っていてもよく、HO-, C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>-O-,

【0020】

【化6】



【0021】C<sub>x</sub>H<sub>2x+1</sub>-O-C<sub>y</sub>H<sub>2y+1</sub>-O-, C<sub>x</sub>H<sub>2x+1</sub>-COO-, n=1~4, m=1~4を表わす。)

本発明に使用可能な基板材料は、従来の光記録媒体の基板用材料から任意に選べる。例えば、ポリカーボネート、PMMA、ポリ塩化ビニル、アモルファスポリオレ 50

フィン、エポキシ、ポリエステル等の樹脂材料、ガラス等が挙げられる。特に好ましい材料としては、射出成形による量産性に優れ、また塗布液のぬれ性、色素材料の定着性、成膜性が良好なポリカーボネイト樹脂が良い。

【0022】光吸収層材料は一般式(1)と(2)又は(1)と(3)を主成分とする材料からなり、化合物(1)と(2)及び(1)と(3)の含有比率は、重量比で0.05≤(2)/(1), (3)/(1)≤0.3が好ましい。

【0023】この値が小さくなると耐光性が低下し、また大きくなると記録感度や記録信号のコントラストが低下する。

【0024】塗布溶液の溶媒(5)の(4)に対する割合は、2~30重量%が好ましい。溶媒(5)の割合がこの範囲からはずれると、光吸収層の結晶化が生じやすくなる。

【0025】光吸収層の設けられる基板表面には必要に応じて下地層が設けられてもよい。また、光反射層材料としては、金、銀、アルミニウムあるいはこれらの合金が望ましい。

【0026】

【実施例】

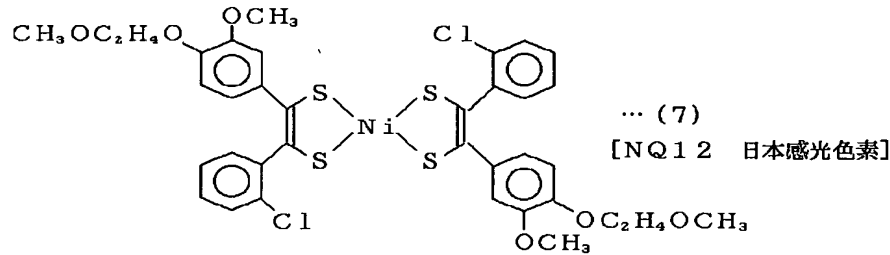
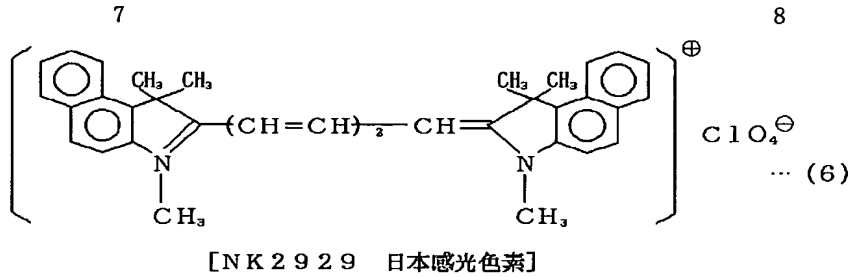
実施例1

直径120mmのポリカーボネート円板の表面上に直径46~80mmの範囲には、幅約0.4μm、深さ約1300ÅのCDフォーマットに従った情報ピットを有し、直径80~116mmの範囲には案内溝を有するディスク基板を用意した。

【0027】一方、2, 2, 3, 3-テトラフロロプロパノールにエチレングリコールモノメチルエーテルアセテートを5重量%加えた溶剤に下記(6)式のシアニン系色素を1.5重量%及び下記(7)式のニッケル錯体を0.23重量%溶解して塗布液とした。

【0028】

【化7】



【0029】この塗布液を用いて上記基板の直径38mmより外周側のスピナーコーティングにより光吸収層を設けた。光吸収層の膜厚はランド部、ピットおよび溝の底部ともに約1300Åであった。光吸収層の上に金を約800Åの厚さに設け反射層とし、更にその上に紫外線硬化樹脂からなる保護層を約3μmの厚さに設けて、本発明のメディアとした。

【0030】このメディアのφ80mmより外周側の記録可能領域に波長782nmの半導体レーザー光により、記録パワー6.5mW、線速1.3m/secの条件でCDフォーマット信号を記録したのち、ROM領域の再生信号、記録可能領域に記録した信号の再生信号を測定\*

\*した。

【0031】つぎに、このメディアの記録信号を波長780nmの半導体レーザーにより再生パワー0.7mW、線速1.3m/sの条件で100万回再生したのちの再生信号を測定することにより、再生光に対する耐久性を調べた。

【0032】さらに、このメディアを80℃ 80%RHの環境中に800時間放置し、放置後の信号を測定することにより温湿度に対する耐久性を調べた。

【0033】結果は表1のようになった。

【0034】

【表1】

表 1

		I <sub>top</sub>	I <sub>ll</sub> /I <sub>top</sub>	I <sub>3</sub> /I <sub>top</sub>
初期	ROM領域	0.73	0.73	0.53
初期	記録可能領域	0.67	0.70	0.54
100万回再生後	〃	0.67	0.69	0.52
80℃80%RH 800時間後	〃	0.67	0.72	0.55

【0035】比較例1

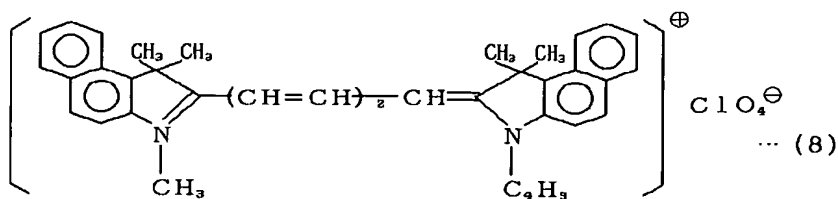
実施例1において、光吸収層材料として(6)、(7)の材料にかえて下記(8)式のシアニン色素を用いる以外同様にして比較用メディアを作製し、このメディアに※

※についても実施例1と同様な測定を行った。

【0036】その結果は表2のようになった。

【0037】

【化8】



【0038】

【表2】

表 2

		I top	I 11/ I top	I 3/ I top
初期	ROM領域	0.72	0.75	0.54
初期	記録可能領域	0.66	0.71	0.55
100万回再生後	"	—	0.3以下	0.3以下
80℃80%RH 800時間後	"	0.66	0.55	0.42

## 【0039】実施例2

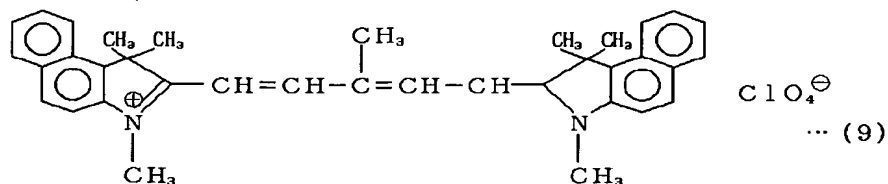
実施例1において、光吸収層材料として(6)の材料にかえて下記(9)式のシアニン系色素を用いること、及びエチレングリコールモノメチルエーテルアセートにかえてエチレングリコールモノメチルエーテルを用いる\*

\* 以外同様にしてメディアを作製し、このメディアについて実施例1と同様な測定を行った。

【0040】その結果は表3のようになった。

【0041】

【化9】



【0042】

【表3】

表 3

		I top	I 11/ I top	I 3/ I top
初期	ROM領域	0.75	0.78	0.55
初期	記録可能領域	0.69	0.68	0.52
100万回再生後	"	0.69	0.68	0.51
80℃80%RH 800時間後	"	0.69	0.70	0.53

## 【0043】実施例3

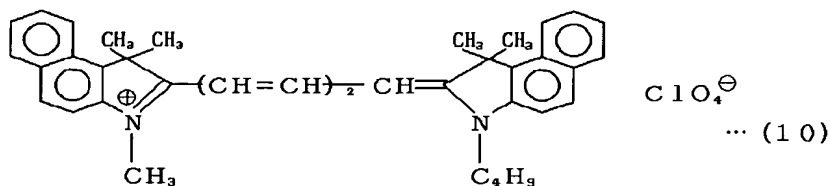
実施例1において、光吸収層材料として(9)の材料にかえて下記(10)式のシアニン系色素を用いること以外同様にしてメディアを作製し、このメディアについて※

※実施例1と同様な測定を行った。

【0044】その結果は表4のようになった。

【0045】

【化10】



【0046】

【表4】



表 4

		I top	I 11/ I top	I 3/ I top
初期	ROM領域	0.72	0.75	0.54
初期	記録可能領域	0.67	0.71	0.55
100万回再生後	"	0.67	0.71	0.52
80℃80%RH 800時間後	"	0.68	0.72	0.55

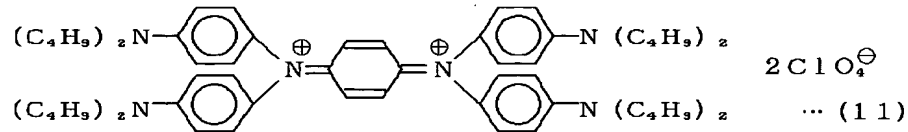
## 【0047】比較例2

実施例1において、ニッケル錯体(7)にかえて下記(11)式のジインモニウム系クエンチャーを用いること、及びエチレングリコールモノメチルエーテルアセテートにかえてエチレングリコールモノメチルエーテルを\*

\*用いる以外同様にしてメディアを作製し、このメディアについて実施例1と同様な測定を行った。その結果は表5のようになった。

## 【0048】

## 【化11】



## 【0049】

## 【表5】

表 5

		I top	I 11/ I top	I 3/ I top
初期	ROM領域	0.74	0.73	0.53
初期	記録可能領域	0.69	0.70	0.54
100万回再生後	"	0.68	0.46	0.35
80℃80%RH 800時間後	"	0.69	0.71	0.54

## 【0050】

【発明の効果】本発明によれば耐久性に優れた、プレピットを有する色素塗布型の光ディスク、特にハイブリッドタイプの追記型CDを提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

※【図1】光吸収層膜厚の均一な状態の説明図である。

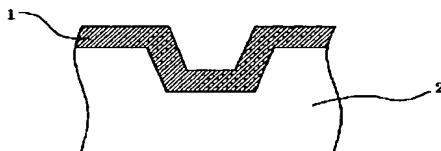
【図2】光吸収層膜厚の不均一な状態の説明図である。

## 【符号の説明】

1 光吸収層

2 基板

【図1】



【図2】

